

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-026446

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl.

C07D307/77
C08F 20/18
C08L 33/06
// G03F 7/027
G03F 7/039

(21)Application number : 10-188853

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 03.07.1998

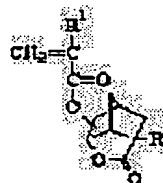
(72)Inventor : MAEDA KATSUMI
IWASA SHIGEYUKI
NAKANO KAICHIRO
HASEGAWA ETSUO

(54) (METH)ACRYLATE DERIVATIVE HAVING LACTONE STRUCTURE, POLYMER, PHOTORESIST COMPOSITION, AND FORMATION OF PATTERN

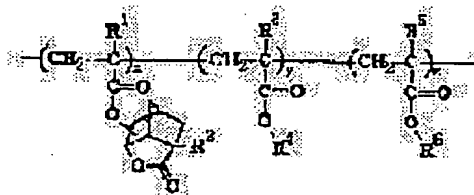
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new (meth)acrylate derivative useful in e.g. producing resins used as photoresist materials with excellent dry etching resistance, transparency, substrate adhesion, and resolution.

SOLUTION: This new compound is shown by formula I (R1 and R2 are each H or methyl), e.g. 5-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone. The compound of formula I is obtained, for example, by reaction between 5-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone and acryloyl chloride in an inert organic solvent such as tetrahydrofuran in the presence of a base. Furthermore, it is preferable that this compound of formula I is either homopolymerized or copolymerized with another polymerizable compound to prepare e.g. a copolymer of formula II (R1 to R3 and R5 are each H or methyl; R4 is a group decomposable with an acid; R6 is H or a 1-12C hydrocarbon; (x), (y) and (z) are each 0 or 1, x+y+z=1) with a weight-average molecular weight of 2,000-200,000.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26446

(P 2 0 0 0 - 2 6 4 4 6 A)

(43) 公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C07D307/77		C07D307/77	2H025
C08F 20/18		C08F 20/18	4C037
C08L 33/06		C08L 33/06	4J002
// G03F 7/027	501	G03F 7/027	4J100
7/039	601	7/039	601
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全10頁)			

(21) 出願番号 特願平10-188853

(22) 出願日 平成10年7月3日(1998.7.3)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 前田 勝美

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100070219

弁理士 若林 忠 (外4名)

最終頁に続く

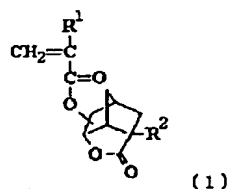
(54) 【発明の名称】 ラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体、重合体、フォトレジスト組成物、及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 220nm以下の光を用いたリソグラフィー用のフォトレジスト材料において露光光に対して透明性に優れ、かつエッチング耐性、基板密着性に優れたフォトレジスト用組成物を提供する。

【解決手段】 一般式(1)で示されるラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体を含む高分子前駆体を重合して得られる重合体を含む組成物。

【化1】



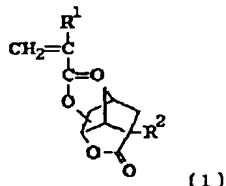
(上式において、R¹、R²は水素原子、またはメチル基を表す。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される(メタ)アクリレート誘導体。

【化1】

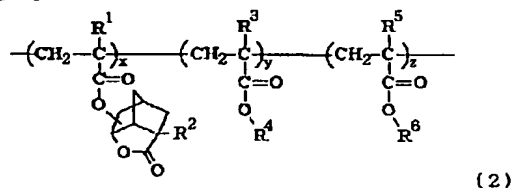


(上式において、R¹、R²は水素原子、またはメチル基を表す。)

【請求項2】 請求項1記載の(メタ)アクリレート誘導体同士を重合、または請求項1記載の(メタ)アクリレート誘導体と他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

【請求項3】 前記重合体が一般式(2)で示され、重量平均分子量が2000~200000である請求項2記載の重合体。

【化2】



(上式において、R¹、R²、R³、R⁵は水素原子またはメチル基、R⁴は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、R⁶は水素原子または炭素数1~12の炭化水素基を表す。x、y、zはそれぞれx+y+z=1、0<x≤1、0≤y<1、0≤z<1を満たす任意の数である。)

【請求項4】 請求項2ないし3記載の重合体の1以上を70~99.8重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2~30重量%含有するフォトレジスト組成物。

【請求項5】 請求項4記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180~220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】 露光光がArFエキシマレーザ光である請求項5記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な(メタ)アクリレート誘導体及びそれらの重合体に関わり、特に波長が220nm以下の遠紫外光を露光光とするフォトレ

2

ジスト材料に用いられる樹脂の製造に有用な化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスに代表されるハーフミクロンオーダーの微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野では、デバイスのより一層の高密度化、高集積化の要求が高まっている。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

10 【0003】特に0.18μm以下の加工技術を必要とする1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造には、ArFエキシマレーザ(193nm)を用いたフォトリソグラフィの利用が最近考えられている[ドナルドC. ホッファーら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、9巻(3号)、387頁~397頁(1996年)]。このためArF光を用いたフォトリソグラフィに対応するレジスト材料の開発が望まれている。

20 【0004】このArF露光用レジストの開発に際しては、レーザの原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどから、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要がある。このため、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化への要求が高い。

30 【0005】レジストの高感度化の方法として、感光剤である光酸発生剤を利用した化学増幅型レジストがよく知られている。例えば代表的な例として、特開平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアセナートとポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストが記載されている。このような化学増幅型レジストは現在KrFエキシマレーザ用レジストに広く用いられている[例えば、ヒロシイト、C. グラントウィルソン、アメリカン・ケミカル・ソサイエティ・シンポジウム・シリーズ242巻、11頁~23頁(1984年)]。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である光酸発生剤から光照射により発生したプロトン酸が、露光後の加熱処理によりレジスト樹脂などと酸触媒反応を起こすことである。このようにして光反応効率(一光子あたりの反応)が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型である。

【0006】

40 【発明が解決しようとする課題】しかし、ArFエキシマレーザ光に代表される220nm以下の短波長光を用いたリソグラフィの場合、微細パターンを形成するためのレジストには従来の材料では満足できない新たな特性、すなわち220nm以下の露光光に対する高透明性

50

とドライエッチング耐性が必要とされている。

【0007】従来のg線(438nm)、i線(365nm)、KrFエキシマレーザ(248nm)用のフォトレジスト材料は主に樹脂成分としてノボラック樹脂またはポリ(P-ビニルフェノール)など構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、芳香環を有する樹脂は220nm以下の波長の光に対する光吸収が極めて強い。そのため、レジスト表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで透過しないため、微細なレジストパターンの形成ができず従来樹脂をそのまま220nm以下の短波長光を用いたフォトリソグラフィーには適用できない。したがって、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有し、220nm以下の波長に対して透明なレジスト材料が切望されている。

【0008】ArFエキシマレーザ光(193nm)に対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体[武智ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、5巻(3号)、439頁~446頁(1992年)]やイソボルニルメタクリレート単位を持つ共重合体[R. D. アレン(R. D. Allen)ら、ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Journal of Photopolymer Science and Technology)、8巻(4号)、623頁~636頁(1995年)、および9巻(3号)、465頁~474頁(1996年)]等が提案されている。

【0009】しかし、前者の樹脂において用いられている脂環基を有する(メタ)アクリレート誘導体は基板密着性を有する極性基(例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基等)を有していない。このため脂環基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が強く被加工基板

(例えば、シリコン基板)との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性よく形成することは困難である。さらにドライエッチング耐性を有するアダマンタン含有残基、イソボルニル含有残基、又はメンチル含有残基単位中に露光前後での溶解度差を発現しうる残基を有していないので露光によりパターンを形成できない。そのため前者樹脂ではt-ブチルメタクリレートやテトラヒドロメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるモノマーやメタクリル酸のような基板密着性を持つモノマーとの共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかし、モノマー含有率は約50モル%必要であり、モノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低いため、脂環基によるドライエッチング耐性効果

が著しく低下し、耐ドライエッチング性樹脂としての実用性に乏しい。

【0010】このため、220nm以下の光に対する光透明性が高く、エッチング耐性が高く、且つ基板密着性の向上した新しいレジスト用樹脂材料が切望されている。

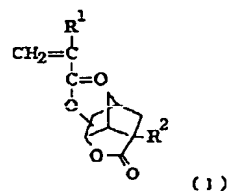
【0011】

【課題を解決するための手段】発明者は上記の目的を達成するため鋭意研究を行った結果、本発明を完成した。すなわち本発明は次のようである。

1. 一般式(1)で表わされる(メタ)アクリレート誘導体。

【0012】

【化3】



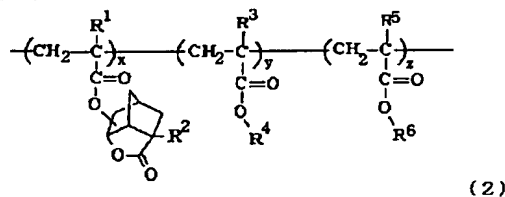
(上式において、R¹、R²は水素原子、またはメチル基を表す。)

2. 上記1に記載の(メタ)アクリレート誘導体同士を重合、または上記1に記載の(メタ)アクリレート誘導体と他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体。

3. 前記重合体が一般式(2)で示され、重量平均分子量が2000~200000である上記2に記載の重合体。

【0013】

【化4】



(上式において、R¹、R²、R³、R⁵は水素原子またはメチル基、R⁴は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7~13の有橋環式炭化水素基、R⁶は水素原子または炭素数1~12の炭化水素基を表す。x、y、zはそれぞれx+y+z=1、0<x≤1、0≤y<1、0≤z<1を満たす任意の数である。)

4. 上記2ないし3に記載の重合体の1以上を70~99.8重量%、及び露光により酸を発生する光酸発生剤を0.2~30重量%含有するフォトレジスト組成物。

5. 上記4に記載のフォトレジスト組成物を被加工基板上に塗布する工程、180~220nm以下の波長の光

で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

6. 露光光がA r Fエキシマレーザ光である上記5に記載のパターン形成方法。

【0014】

【発明の実施の形態】一般式(1)において、 R^1 、 R^2 は水素原子またはメチル基である。

【0015】一般式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は水素原子またはメチル基である。 R^1 は酸により分解する基、酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基、またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基である。

【0016】酸により分解する基の具体的な例は、 t -ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキシシク

ロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、または1,2,7,7-テトラメチル-2-ノルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。また酸により分解する基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基またはカルボキシル基を有する炭素数7～13の有橋環式炭化水素基の具体的な例は、表1に示すようなカルボキシル基またはエステル基を有するトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルメチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、メチルノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0017】

【表1】

表 1

	基の化学構造
カルボキシル基またはエステル基を持つ トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デシルメチル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ トリシクロ[5.2.1.0 ^{2,6}]デシル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ アダマンチル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ ノルボルニル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ メチルノルボルニル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ イソボルニル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ テトラシクロ[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]ドデシル基	
カルボキシル基またはエステル基を持つ メチルテトラシクロ[4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}]ドデシル基	

表1中のR¹は酸により分解する基であり、具体的な例は、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキソシクロヘキシル基、2-メチル-2-アダマンチル基、8-メチル-8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、または1, 2, 7, 7-テトラメチル-2-ノルボルニル基、2-アセトキシメンチル基、2-ヒドロキシメンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基等が挙げられるがこれらだけに限定されるものではない。

【0018】R⁴は、水素原子または炭素数1~12の炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0019】前述のように本発明の一つは前記重合体と、光酸発生剤を含有するフォトレジスト用組成物である。本発明に用いる光酸発生剤は、400nm以下、好ましくは180nm~220nmの範囲の光照射により酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明の重合体とよりなる組成物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独でも、2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー(Journal of the Organic Chemistry) 43巻、15号、3055頁~3058頁(1978年)に記載されているJ. V. クリベロ(J. V. Crivello)らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩(例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物)や、2, 6-ジニトロベンジルエステル類[O. ナラマス(O. Nalamasu)ら、SPIEプロシーディング、1262巻、32頁(1990年)]、1, 2, 3-トリ(メタンサルホニルオキシ)ベンゼン[タクミウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413~424頁(1990年)]、平5-134416号公開特許公報で開示されたスルホサクシンイミドなどがある。

【0021】光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2~30重量部、好ましくは1~15重量部である。この含有率が

0.2重量部以上で十分な感度を得られ、パターンが形成が容易となる。また30重量部以下であると、均一な塗布膜の形成が容易になり、さらに現像後には残さ(スカム)が発生しにくくなる。

【0022】本発明の前記フォトレジスト用組成物は溶液の形態で塗布する。これに用いる溶剤として好ましいものは、重合体と光酸発生剤からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いてもよい。具体的には、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0023】本発明のフォトレジスト組成物の「基本的な」構成成分は、上記の重合体と光酸発生剤であり、上記溶剤に溶かして使用するが必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0024】

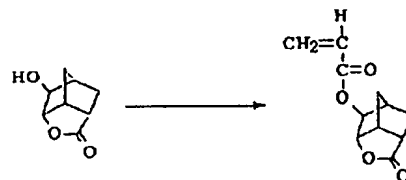
【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0025】実施例1

5-Acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone (一般式(1)において、R¹、R²が水素原子であるアクリレート)の合成。

【0026】

【化5】



5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone (H. B. Henbestら、J. Chem. Soc., 221-2

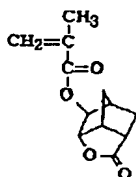
26頁(1959年)) 10g (0.0653mol), N,N-ジメチルアニリン9.49g、フェノチアジン20mgを乾燥THF60mlに溶解し氷冷する。そこに塩化アクリロイル6.5gを乾燥THF10mlに溶解したものを滴下する。氷冷下2時間、室温で3時間攪拌した後、濾液を減圧下濃縮する。残さにエーテル250mlを加え、0.5N塩酸200ml、飽和食塩水、3%NaHCO₃水溶液200ml、飽和食塩水、水の順に洗浄する。エーテル層をMgSO₄で乾燥後、エーテルを減圧下留去し、析出した白色結晶をヘキサン80ml×2で洗浄することで目的物を5.38g得た(白色固体、収率40%)。融点:96℃; ¹H-NMR(CDC13) δ 1.66 (1H, d)、1.78 (1H, d)、1.99-2.11 (2H, m)、2.53-2.62 (2H, m)、3.18-3.25 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.64 (1H, s)、5.89 (1H, dd)、6.11 (1H, dd)、6.43 (1H, dd); IR(KBr) 2880, 2980 (νC-H)、1712, 1773 (νC=O)、1618, 1630 (νC=C)、1186, 1205 (νC-O) cm⁻¹

実施例2

5-Methacryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone(一般式(1)において、R¹がメチル基、R²が水素原子であるメタクリレート)の合成。

【0027】

【化6】



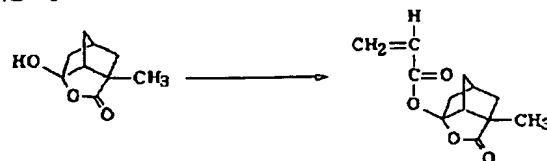
塩化アクリロイルに代えてメタクリロイルクロリドを用いた以外は実施例1と同様にして合成した(収率20%)。¹H-NMR(CDC13) δ 1.62 (1H, d)、1.75 (1H, d)、1.92 (3H, s)、1.95-2.16 (2H, m)、2.53-2.66 (2H, m)、3.20-3.28 (1H, m)、4.59 (1H, d)、4.65 (1H, s)、5.62 (1H, dd)、6.10 (1H, dd); IR(KBr) 2880, 2982 (νC-H)、1715, 1780 (νC=O)、1630 (νC=C)、1156, 1178 (νC-O) cm⁻¹

実施例3

2-Methyl-6-acryloyloxy-2,6-norbornanecarbolactone(一般式(1)において、R¹が水素原子、R²がメチル基であるアクリレート)の合成。

【0028】

【化7】



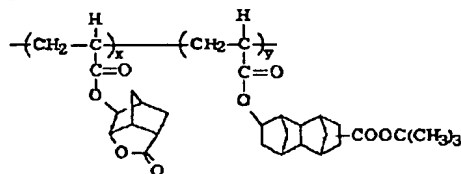
5-Hydroxy-2,6-norbornanecarbolactoneに代えて6-hydroxy-2,6-norbornanecarbolactone(S. Beckmannら、Chem. Ber. 94巻、48-58頁(1961年))を用いた以外は実施例1と同様にして合成した(収率30%)。IR(KBr) 2880, 2982 (νC-H)、1716, 1774 (νC=O)、1619, 1629 (νC=C)、1188, 1208 (νC-O) cm⁻¹。

【0029】実施例4

下記構造の重合体(一般式(2)において、R¹、R²、R³が水素原子、R⁴がt-ブトキシカルボニルトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデシル基、x=0、7、y=0、3、z=0)の合成。

【0030】

【化8】



還流管を付けた100mlナスフラスコ中、実施例1で得たアクリレート2.5gとt-ブトキシカルボニルトラシクロドデシルアクリレート1.71gを乾燥テトラヒドロフラン23mlに溶解し、そこにAIBN113mg(30mmol・l⁻¹)を加え、アルゴン雰囲気下60~65℃で攪拌する。2時間後放冷し、反応混合物をメタノール400mlに注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を1.98g得た(収率47%)。この時の共重合比は¹H-NMRの積分比から70:30であった(x=0.7、y=0.3)。GPC分析による重量平均分子量(Mw)は10800(ポリスチレン換算)、分散度(Mw/Mn)は1.88であった。

【0031】実施例5、6

モノマーの仕込み比を変えた以外は実施例4と同様にして重合した。表2にモノマーの仕込み比、重合体の共重合比(x/y)、得られた共重合体の重量平均分子量を示す。

【0032】

【表2】

表2

	仕込み比	x/y	重量平均分子量
実施例5	0.5/0.5	0.49/0.51	13300
実施例6	0.35/0.65	0.35/0.65	11500

実施例7、8

AIBNの量(濃度)を変えた以外は実施例4と同様にして重合した。表3に重合体の共重合比(x/y)、得

られた重合体の重量平均分子量等を示す。

【0033】

【表3】

表3

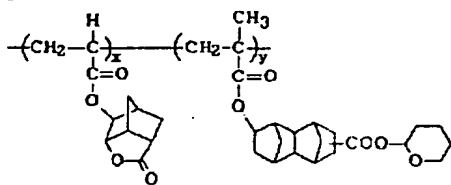
	AIBN濃度	x/y	重量平均分子量
実施例7	5mmol・l ⁻¹	0.7/0.3	154000
実施例8	70mmol・l ⁻¹	0.69/0.31	3200

実施例9

下記構造の重合体(一般式(2))において、R¹、R²が水素原子、R³がメチル基、R⁴がテトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{1,5}.1^{2,6}]ドデシル基、x=0.7、y=0.3、z=0)の合成。

【0034】

【化9】



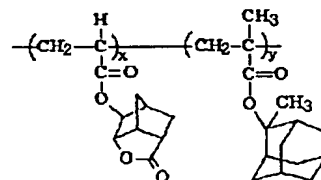
t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロドデシルメタクリレートを用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率52%、Mw=12000、Mw/Mn=1.75。

【0035】実施例10

下記構造の重合体(一般式(2))において、R¹、R²が水素原子、R³がメチル基、R⁴が2-メチル-2-アダマンチル基、x=0.7、y=0.3、z=0)の合成。

【0036】

【化10】



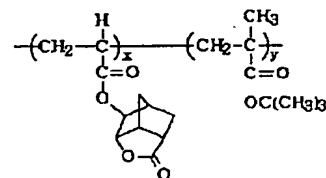
30 t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートを用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率42%、Mw=9500、Mw/Mn=1.96

実施例11

下記構造の重合体(一般式(2))において、R¹、R²が水素原子、R³がメチル基、R⁴がt-ブチルメタクリレート、x=0.7、y=0.3、z=0)の合成。

【0037】

40 【化11】



t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、t-ブチルメタクリレートを用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率60%、Mw=

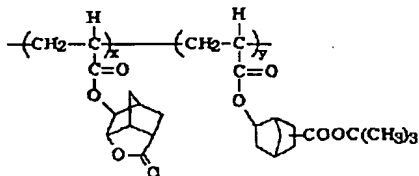
50 8400、Mw/Mn=1.74

実施例 12

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 が *t*-ブトキシカルボニルノルボルニル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ）の合成。

【0038】

【化12】



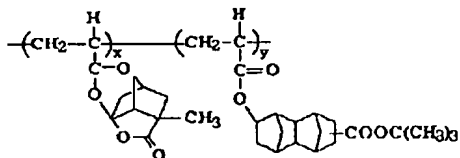
t-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレートに代えて、*t*-ブトキシカルボニルノルボルニルアクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様にして合成した。収率 44%、 $M_w=9100$ 、 $M_w/M_n=1.72$

実施例 13

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 が水素原子、 R^3 がメチル基、 R^4 が *t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$ ）の合成。

【0039】

【化13】



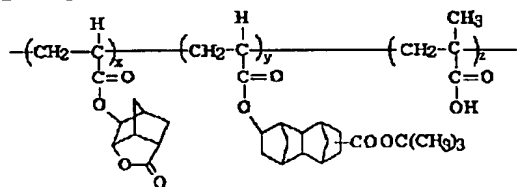
実施例 1 で得たアクリレートに代えて、実施例 3 で得たアクリレートを用いた以外は実施例 4 と同様にして合成した。収率 60%、 $M_w=11300$ 、 $M_w/M_n=1.88$ 。

【0040】 実施例 14

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 が水素原子、 R^4 が *t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 R^5 がメチル基、 R^6 が水素原子、 $x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ ）の合成。

【0041】

【化14】



還流管を付けた 100 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で

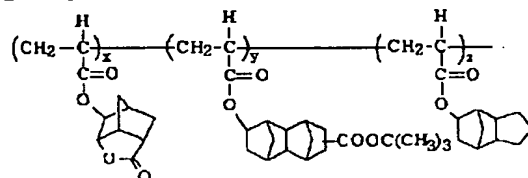
得たアクリレート 3 g と *t*-ブトキシカルボニルテトラシクロドデシルアクリレート 2.39 g、メタクリル酸 0.207 g を乾燥テトラヒドロフラン 30 ml に溶解し、そこに AIBN 147 mg (30 mmol \cdot l⁻¹) を加え、アルゴン雰囲気下 60~65℃ で攪拌する。2 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 500 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 2.35 g 得た（収率 42%）。この時の共重合比は 1H-NMR の積分比から 60:30:10 であった ($x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$)。 $M_w=9700$ 、 $M_w/M_n=1.74$ 。

【0042】 実施例 15

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が水素原子、 R^5 が *t*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデシル基、 R^6 がトリシクロデシル基、 $x=0.6$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0.1$ ）の合成。

【0043】

【化15】



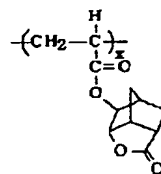
メタクリル酸に代えてトリシクロデシルアクリレート（日立化成工業（株）製、商品名 FA-513A）を用いた以外は実施例 14 と同様にして合成した。収率 57%、 $M_w=13700$ 、 $M_w/M_n=2.13$

30 実施例 16

下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2 が水素原子基、 $x=1$ 、 $y=z=0$ ）の合成。

【0044】

【化16】



還流管を付けた 50 ml ナスフラスコ中、実施例 1 で得たアクリレート 3 g を乾燥テトラヒドロフラン 16 ml に溶解し、そこに AIBN 79 mg (30 mmol \cdot l⁻¹) を加え、アルゴン雰囲気下 60~65℃ で攪拌する。1 時間後放冷し、反応混合物をメタノール 200 ml に注ぎ、析出した沈殿を濾別する。さらにもう一度再沈精製を行うことにより目的物を 1.8 g 得た（収率 60%）。 $M_w=7100$ 、 $M_w/M_n=2.05$ 。

【0045】 実施例 17

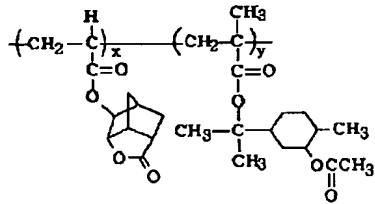
下記構造の重合体（一般式（2）において、 R^1 、 R^2

15

が水素原子、 R^2 がメチル基、 R^1 が 2-アセトキシメンチル基、 $x=0.7$ 、 $y=0.3$ 、 $z=0$) の合成。

【0046】

【化17】



t-ブトキシカルボニルテトラシクロデシルアクリレートに代えて、2-アセトキシメンチルメタクリレート（特願平08-335603号記載）を用いた以外は実施例4と同様にして合成した。収率52%、 $M_w=8600$ 、 $M_w/M_n=1.77$ 。

【0047】 実施例18

（重合体のエッチング耐性の評価）実施例5で得た重合体（樹脂）2gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに溶解し、次いで0.2μmのテ

表4

	エッチング速度（相対比）
実施例5	1.15
実施例15	1.15
ポリ（メチルメタクリレート）	1.9
ポリ（p-ビニルフェノール）	1.2
ノボラックレジスト（PFI-15A）	1

上記の結果から、本発明の重合体（樹脂）はCF₄ガスに対するエッチング速度が遅く、ドライエッチング耐性に優れていることが示された。

【0049】 実施例19

（重合体の透明性の評価）実施例5で得た重合体（樹脂）2.5gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに溶解し、次いで0.2μmのテフロンフィルターを用い濾過した。次に3インチ石英基板上にスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚1μmの薄膜を形成した。この薄膜について、紫外可視分光光度系を用いてArFエキシマレーザ光の中心波長である193.4nmにおける透過率を測定した。同様にして、実施例15で得た重合体（樹脂）についても測定した。透過率は実施

16

フロンフィルターを用いてろ過した。次に3インチシリコン基板上にスピンコート塗布し、90℃、60秒間ホットプレート上でベーキングを行い、膜厚0.7μmの薄膜を形成した。得られた膜を日電アネルバ製DEM451リアクティブイオンエッチング（RIE）装置を用いてCF₄ガスに対するエッチング速度を測定した（エッチング条件：Power=100W、圧力=5Pa、ガス流量=30sccm）。その結果を表4に示す。同様にして、実施例15で得た重合体（樹脂）についてもエッチング速度を測定した。比較例としてノボラックレジスト（住友化学社製PFI-15A）、KrFレジストのベース樹脂として使用されているポリ（p-ビニルフェノール）、および分子構造に有橋環式炭化水素基も持たない樹脂であるポリ（メチルメタクリレート）塗布膜の結果も示す。なおエッチング速度はノボラックレジストに対して規格化した。

【0048】

【表4】

例5で得た重合体が54%/μm、実施例15の重合体が55%/μmであった。この結果から、本発明の重合体は、単層レジストとして利用可能な透明性を示すことを確認できた。

【0050】 実施例20

（重合体を用いたレジストのパターニング評価）

下記の組成からなるレジストを調製した。

（a）重合体（実施例5）：2g

（b）光酸発生剤（トリフェニルスルホニウムトリフレート（TPS））：0.02g

（c）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：11.5g

上記混合物を0.2μmのテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。4インチシリコン基板上

17

に上記レジストをスピンコート塗布し、130℃1分間ホットプレート上でバークし、膜厚0.4μmの薄膜を形成した。そして窒素で充分バージされた密着型露光実験機中に成膜したウェハーを静置した。石英板上にクロムでパターンを描いたマスクをレジスト膜上に密着させ、そのマスクを通してArFエキシマレーザ光を照射した。その後すぐさま110℃、60秒間ホットプレート上でバークし、液温23℃の2.38%TMAH水溶

18

液で60秒間浸漬法による現像をおこない、続けて60秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去されポジ型のパターンが得られた。同様にして実施例15で得た重合体を用いたレジストについても同様に評価した。表5に感度、および解像度の結果を示す。

【0051】

【表5】

表5

	解像度 (μmL/S)	感度 (mJ/cm ²)
実施例5の重合体を含有するレジスト	0.19	6.5
実施例15の重合体を含有するレジスト	0.20	7

以上の結果から、本発明の重合体を用いたフォトリソ材料は優れた解像特性を有することが分かった。またパターン剥がれなどの現象がなかったことから、基板密着性にも優れていることが確認できた。

【0052】

【発明の効果】以上に説明したことから明らかなように、本発明の重合体はドライエッチング耐性、透明性に優れ、更に本発明の重合体を用いたレジスト材料は解像度、基板密着性に優れており、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月6日(1998. 7. 6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】ラクトン構造を有する(メタ)アクリレート誘導体、重合体、フォトリソ組成物、及びパターン形成方法

フロントページの続き

(72)発明者 中野 嘉一郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 長谷川 悦雄

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA14 AB16

AC04 AC08 AD03 BE10 CB14

CB41 CB51 CB55

4C037 XA02

4J002 BG041 BG051 BG071 ES006

EV246 EV296 EW176 GP03

4J100 AL03R AL08P AL08Q AL08R

BA03Q BA04Q BA05Q BA06Q

BA11Q BA14Q BA20Q BC04Q

BC04R BC07Q BC08Q BC09Q

BC12Q BC53P BC53Q CA05

DA01 FA17 JA38